

101 009, 112

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 10 338.7

Anmeldetag: 03. März 2001

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Waschmittel enthaltend ein oder mehrere
Farbfixiermittel

IPC: C 11 D 3/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoiß

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

5 Waschmittel enthaltend ein oder mehrere Farbfixiermittel

Gegenstand der Erfindung sind Waschmittel enthaltend Farbfixiermittel, wobei diese Farbfixiermittel erhalten werden durch Umsetzung von

- a) Diethylentriamin, Dicyandiamid und Amidoschwefelsäure,
- 10 b) Dicyandiamid, Formaldehyd und Ammoniumchlorid oder
- c) Dimethylaminopropylamin und Epichlorhydrin.

Diese Farbfixiermittel werden den erfindungsgemäßen Waschmitteln zugesetzt um die Waschechtheit der Textilfarbstoffe zu verbessern.

15

Die Waschmittelformulierungen, in denen die beschriebenen Farbfixiermittel eingesetzt werden können, sind pulver-, granulat-, pasten-, gelförmig oder flüssig. Beispiele hierfür sind Vollwaschmittel, Feinwaschmittel, Colorwaschmittel, Wollwaschmittel, Gardinenwaschmittel, Baukastenwaschmittel, Waschtabletten, bar
20 soaps, Waschmittelformulierungen in wasserlöslichen Folien verpackt, Fleckensalze, Wäschestärken und -steifen, Bügelhilfen.

Außerdem können die genannten Farbfixiermittel in Wäschevor- bzw. Wäschennachbehandlungsmitteln eingesetzt werden, die vor bzw. nach dem eigentlichen Waschgang zur Anwendung kommen können und die ausschließlich
25 der Wäschepflege und nicht der Reinigung der Wäsche dienen.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten mindestens 0,1 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 % und besonders bevorzugt 0,5 bis 5% der beschriebenen Farbfixiermittel. Formulierungen die als Wäschevor- und/ oder Wäschennachbehandlungsmittel eingesetzt werden, können zwischen 1 und 99% der
30 Farbfixiermittel enthalten.

Die Formulierungen sind je nach ihrer vorgesehenen Anwendung in ihrer Zusammensetzung der Art der zu waschenden Textilien anzupassen.

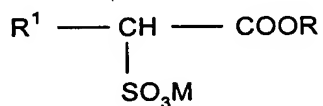
Sie enthalten konventionelle Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe, wie sie dem Stand der Technik entsprechen. Repräsentative Beispiele für solche Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe werden im folgenden beschrieben.

- 5 Die Gesamtkonzentration von Tensiden in der fertigen Waschmittelformulierung kann von 1 bis 99 % und bevorzugt von 5 bis 80 % (alles Gew.-%) betragen. Die verwendeten Tenside können anionisch, nichtionisch, amphoter und kationisch sein. Es können auch Mischungen der genannten Tenside verwendet werden. Bevorzugte Waschmittelformulierungen enthalten anionische und/oder nichtionische Tenside
10 und deren Mischungen mit weiteren Tensiden.

- Als anionische Tenside kommen Sulfate, Sulfonate, Carboxylate, Phosphate und Mischungen daraus in Betracht. Geeignete Kationen sind hierbei Alkalimetalle, wie z.B. Natrium oder Kalium oder Erdalkalimetalle, wie z. B. Calcium oder Magnesium
15 sowie Ammonium, substituierte Ammoniumverbindungen, einschließlich Mono-, Di- oder Triethanolammoniumkationen, und Mischungen daraus. Folgende Typen von anionischen Tensiden sind von besonderem Interesse:
Alkylestersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate und Seifen, wie im folgenden beschrieben.

20

Alkylestersulfonate sind unter anderem lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren), welche mittels gasförmigem SO₃ sulfoniert werden, wie in "The Journal of the American Oil Chemists Society" 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben wird. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fette wie z.B. Talg, Kokosöl
25 und Palmöl, können aber auch synthetischer Natur sein. Bevorzugte Alkylestersulfonate, speziell für Waschmittelanwendungen, sind Verbindungen der Formel



- 30 worin R¹ einen C₈-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, und R einen C₁-C₆ Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, darstellt. M steht für ein Kation, das ein wasserlösliches Salz mit dem Alkylestersulfonat bildet. Geeignete Kationen sind

Natrium, Kalium, Lithium oder Ammoniumkationen, wie Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Bevorzugt bedeuten R^1 C_{10} - C_{16} -Alkyl und R Methyl, Ethyl oder Isopropyl. Besonders bevorzugt sind Methylestersulfonate, in denen R^1 C_{10} - C_{16} -Alkyl bedeutet.

5

Alkylsulfate sind hier wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $ROSO_3M$, worin R ein C_{10} - C_{24} -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit C_{10} - C_{20} -Alkylkomponente, besonders bevorzugt ein C_{12} - C_{18} Alkyl- oder Hydroxyalkylrest ist. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation

10

(z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre



Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin,

Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon. Alkylketten mit C_{12} - C_{16} sind für

15

niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit C_{16} - C_{18} für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C) bevorzugt.

Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $RO(A)_m SO_3M$, worin R einen unsubstituierten C_{10} - C_{24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen

20

C_{12} - C_{20} Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt C_{12} - C_{18} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt



zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B.

Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder ein substituiertes

25

Ammoniumkation. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie

Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die von

Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon

abgeleitet sind. Als Beispiele seien C_{12} - bis C_{18} -Fettalkoholethersulfate genannt

30

wobei der Gehalt an EO 1, 2, 2,5, 3 oder 4 mol pro mol des Fettalkoholethersulfats beträgt, und in denen M Natrium oder Kalium ist.

In sekundären Alkansulfonaten kann die Alkylgruppe entweder gesättigt oder ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die Sulfogruppe kann an einer beliebigen Position der C-Kette sein, wobei die primären Methylgruppen am Kettenanfang und Kettenende keine

- 5 Sulfonatgruppen besitzen. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ca. 10 bis ca. 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt ca. 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium, und Mischungen davon. Natrium als Kation ist bevorzugt.
- 10



Neben sekundären Alkansulfonaten können auch primäre Alkansulfonate in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eingesetzt werden.

- 15 Die bevorzugten Alkylketten und Kationen entsprechen denen der sekundären Alkansulfonaten.

Die Herstellung von primärer Alkansulfonsäure, aus der die als Tensid wirksamen entsprechenden Sulfonate erhalten werden, ist z.B. in EP 854 136-A1 beschrieben.

- 20 Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkenyl- oder Alkylbenzolsulfonate. Die Alkenyl- oder Alkylgruppe kann verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von ca. 10 bis ca. 13 Kohlenstoffatome, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder



- 25 Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon. Für milde Tensidsysteme ist Magnesium als Kation bevorzugt, für Standardwaschanwendungen dagegen Natrium. Gleiches gilt für Alkenylbenzolsulfonate.

- 30 Der Begriff anionische Tenside schließt auch Olefinsulfonate mit ein, die durch Sulfonierung von C_8 - C_{24} -, vorzugsweise C_{14} - C_{16} - α -Olefinen mit Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisation erhalten werden. Bedingt durch das Herstellverfahren, können diese Olefinsulfonate kleinere Mengen an Hydroxyalkansulfonaten und

Alkandisulfonaten enthalten. Spezielle Mischungen von α -Olefinsulfonaten sind in US-3,332,880 beschrieben.

Weitere bevorzugte anionische Tenside sind Carboxylate, z.B. Fettsäureseifen und vergleichbare Tenside. Die Seifen können gesättigt oder ungesättigt sein und können verschiedene Substituenten, wie Hydroxylgruppen oder α -Sulfonatgruppen enthalten. Bevorzugt sind lineare gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste als hydrophober Anteil mit ca. 6 bis ca. 30, bevorzugt ca. 10 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen.

Als anionische Tenside kommen weiterhin Salze von Acylaminocarbonsäuren in Frage, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Natriumsarkosinat im alkalischen Medium entstehenden Acylsarcosinate; Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Oligopeptiden erhalten werden; Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren; Salze von Alkyl- und Alkylarylethercarbonsäuren; sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben in GB-1,082,179; Alkylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenothersulfate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylpolyglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COO^-M^+$, worin R C₈ bis C₂₂-Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein Kation ist, Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallölharze und Tallölharzsäuren. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben.

Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise folgende Verbindungen in Frage:

Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid.

Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatome.

- 5 Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von C₁₀- bis C₂₀-Alkoholen mit ca. 2 bis ca. 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Die Alkoholethoxylate können eine enge ("Narrow Range Ethoxylates") oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxylates") aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen
- 10 nichtionischen Tensiden dieses Types sind Tergitol[®] 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines linearen sekundären C₁₁-C₁₅-Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol[®] 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines linearen primären C₁₂-C₁₄-Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid bei enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol[®]-Marken der Clariant GmbH.

15

Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Basis, gebildet durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol.

Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen weist bevorzugt ein Molekulargewicht

- 20 zwischen ca. 1500 und ca. 1800 auf. Die Anlagerung von Ethylenoxid an diesen hydrophoben Teil führt zu einer Verbesserung der Wasserlöslichkeit. Das Produkt ist flüssig bis zu einem Polyoxyethylengehalt von ca. 50 % des Gesamtgewichtes des Kondensationsproduktes, was einer Kondensation mit bis zu ca. 40 mol Ethylenoxid entspricht. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Produktklasse sind die
- 25 Pluronic[®]-Marken der BASF und die [®]Genapol PF-Marken der Clariant GmbH.

Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin.

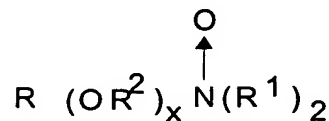
- 30 Die hydrophobe Einheit dieser Verbindungen besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendiamin mit überschüssigem Propylenoxid und weist im allgemeinen ein Molekulargewicht von ca. 2500 bis 3000 auf. An diese hydrophobe Einheit wird Ethylenoxid bis zu einem Gehalt von ca. 40 bis ca. 80 Gew.-% Polyoxyethylen und

einem Molekulargewicht von ca. 5000 bis 11000 addiert. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die [®]Tetronic-Marken der BASF und die [®]Genapol PN-Marken der Clariant GmbH.

5 Semipolare nichtionische Tenside

Diese Kategorie von nichtionischen Verbindungen umfasst wasserlösliche Aminoxide, wasserlösliche Phosphinoxide und wasserlösliche Sulfoxide, jeweils mit einem Alkylrest von ca. 10 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen. Semipolare nichtionische

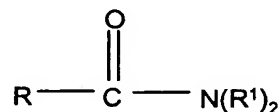
10 Tenside sind auch Aminoxide der Formel



R ist hierbei eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe mit einer Kettenlänge von ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatomen, R² ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe mit ca. 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon, jeder Rest R¹ ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Ethylenoxideinheiten und x bedeutet eine Zahl von 0 bis etwa 10. Die R¹-Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden. Aminoxide dieser Art sind besonders C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

Fettsäureamide

25 Fettsäureamide besitzen die Formel



30 worin R eine Alkylgruppe mit ca. 7 bis ca. 21, bevorzugt ca. 9 bis ca. 17 Kohlenstoffatomen ist und jeder Rest R¹ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-

Hydroxyalkyl oder $(C_2H_4O)_xH$ bedeutet, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 variiert. Bevorzugt sind C_8 - C_{20} -Amide, -monoethanolamide, -diethanolamide und -isopropanolamide.

- 5 Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkyl- und Alkenyloligoglycoside sowie Fettsäurepolyglykolester oder Fettaminpolyglykolester mit jeweils 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkylrest, alkoxylierte Triglycamide, Mischether oder Mischformyle, Alkyloligoglycoside, Alkenyloligoglycoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Phosphinoxide, Dialkylsulfoxide und Proteinhydrolysate.

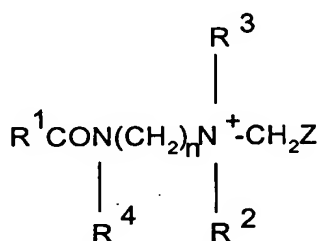
10

Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxiddkondensate von Alkylphenolen.

Diese Verbindungen umfassen die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer C_6 - bis C_{20} -Alkylgruppe, die entweder linear oder verzweigt sein kann, mit Alkenoxiden. Bevorzugt sind Verbindungen mit ca. 5 bis 25 mol Alkenoxid pro mol

- 15 Alkylphenol. Kommerziell erhältliche Tenside diesen Typs sind z.B. Igepal[®] CO-630, Triton[®] X-45, X-114, X-100 und X102, und die [®]Arkopal-N-Marken der Clariant GmbH. Diese Tenside werden als Alkylphenolalkoxilate, z.B. Alkylphenolethoxilate, bezeichnet.

- 20 Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidbetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, oder amphotere Imidazolinium-Verbindungen der Formel



25

worin R^1 C_8 - C_{22} -Alkyl- oder -Alkenyl, R^2 Wasserstoff oder CH_2CO_2M , R^3 CH_2CH_2OH oder $CH_2CH_2OCH_2CH_2CO_2M$, R^4 Wasserstoff, CH_2CH_2OH oder CH_2CH_2COOM , Z CO_2M oder CH_2CO_2M , n 2 oder 3, bevorzugt 2, M Wasserstoff

oder ein Kation wie Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder Alkanolammonium bedeutet.

- 5 Bevorzugte amphotere Tenside dieser Formel sind Monocarboxylate und Dicarboxylate. Beispiele hierfür sind Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat.

- 10 Weitere bevorzugte amphotere Tenside sind Alkyldimethylbetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest mit ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatomen, der linear oder verzweigt sein kann, bevorzugt mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit ca. 12 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant GmbH unter dem Handelsnamen [®]Genagen LAB vermarktet.

- 15 Geeignete kationische Tenside sind substituierte oder unsubstituierte geradkettige oder verzweigte quartäre Ammoniumsalze vom Typ $R^1N(CH_3)_3^+X^-$, $R^1R^2N(CH_3)_2^+X^-$, $R^1R^2R^3N(CH_3)^+X^-$ oder $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$. Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können vorzugsweise unabhängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit einer Kettenlänge zwischen 8 und 24 C-Atomen, insbesondere zwischen 10 und 18 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit ca. 1 bis ca. 4 C-Atomen, Phenyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_7 - bis C_{24} -Aralkyl, $(C_2H_4O)_xH$, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 bedeutet, ein oder mehrere Estergruppen enthaltende Alkylreste oder cyclische quartäre Ammoniumsalze sein. X ist ein geeignetes Anion.

- 25 Weitere Waschmittelinhaltsstoffe, die in der vorliegenden Erfindung enthalten sein können, umfassen anorganische und/oder organische Gerüststoffe, um den Härtegrad des Wassers zu mindern.

- 30 Diese Gerüststoffe können mit Gewichtsanteilen von etwa 5 % bis etwa 80 % in den Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten sein. Anorganische Gerüststoffe umfassen beispielsweise Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten wie etwa Tripolyphosphate, Pyrophosphate und

glasartige polymere Metaphosphate, Phosphonaten, Silikaten, Carbonaten einschließlich Bicarbonate und Sesquicarbonate, Sulfaten und Aluminosilikaten.

5 Beispiele für Silikatgerüststoffe sind die Alkalimetallsilikate, insbesondere diejenigen mit einem $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ -Verhältnis zwischen 1,6:1 und 3,2:1 sowie Schichtsilikate, beispielsweise Natriumschichtsilikate, wie beschrieben in US-4,664,839, erhältlich von Clariant GmbH unter der Marke SKS®. SKS-6® ist ein besonders bevorzugter Schichtsilikatgerüststoff.

10 Aluminosilikatgerüststoffe sind für die vorliegende Erfindung besonders bevorzugt. Es handelt sich dabei insbesondere um Zeolithe mit der Formel $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 bedeuten, das Verhältnis von z zu y zwischen 1,0 bis etwa 0,5 liegt, und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 bedeutet.

15

Geeignete Ionentauscher auf Aluminosilikatbasis sind im Handel erhältlich. Diese Aluminosilikate können von kristalliner oder amorpher Struktur sein, und können natürlich vorkommend oder auch synthetisch hergestellt sein. Verfahren für die Herstellung von Ionentauschern auf Aluminosilikatbasis werden beschrieben in

20

US-3,985,669 und US-4,605,509. Bevorzugte Ionentauscher auf der Basis synthetischer kristalliner Aluminosilikate sind erhältlich unter der Bezeichnung Zeolith A, Zeolith P(B) (einschließlich der in EP-A-0 384 070 offenbarten) und Zeolith X. Bevorzugt sind Aluminosilikate mit einem Partikeldurchmesser zwischen 0,1 und 10 μm .

25

Geeignete organische Gerüststoffe (Co-Builder) umfassen Polycarboxylverbindungen, wie beispielsweise Etherpolycarboxylate und Oxydisuccinate, wie beispielsweise in US-3,128,287 und US-3,635,830 beschrieben. Ebenfalls soll auf „TMS/TDS“-Gerüststoffe aus US-4,663,071 verwiesen werden.

30

Andere geeignete Gerüststoffe umfassen die Etherhydroxypolycarboxylate, Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Ethylen oder Vinylmethylether,

1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethyloxybernsteinsäure, die Alkali-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Polyessigsäuren wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, sowie Polycarbonsäuren, wie Mellithsäure, Bernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethyloxybernsteinsäure, sowie deren lösliche Salze.

Wichtige organische Gerüststoffe sind auch Polycarboxylate auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure, wie z.B. die Sokalan CP-Marken der BASF.

10 Gerüststoffe auf Citratbasis, z.B. Zitronensäure und ihre löslichen Salze, insbesondere das Natriumsalz, sind bevorzugte Polycarbonsäuregerüststoffe, die auch in granulierten Formulierungen, insbesondere zusammen mit Zeolithen und/oder Schichtsilikaten verwendet werden können.

15 Weitere geeignete Gerüststoffe sind die 3,3-Dicarboxy-4-oxa-1,6-hexandioate und die verwandten Verbindungen, die in US-4,566,984 offenbart sind.

Wenn Gerüststoffe auf Phosphorbasis verwendet werden können, und insbesondere wenn Seifenstücke für die Wäsche von Hand formuliert werden sollen, können verschiedene Alkalimetallphosphate wie etwa Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat und Natriumorthophosphat verwendet werden. Ebenfalls können Phosphonatgerüststoffe, wie Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat und andere bekannte Phosphonate wie sie beispielsweise in US-3,159,581, US-3,213,030, US-3,422,021, US-3,400,148 und US-3,422,137 offenbart sind, verwendet werden.

25

Die Waschmittel können übliche Hilfsstoffe oder andere Materialien enthalten, die die Reinigungswirkung verstärken, zur Behandlung oder Pflege des zu waschenden Textilmaterials dienen oder die Gebrauchseigenschaften der Waschmittelzusammensetzung ändern.

30

Geeignete Hilfsmittel umfassen die in US-3,936,537 genannten Stoffe, beispielsweise Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen wie Mannanasen, Enzymstabilisatoren, Schaumverstärker,

Schaumbremsen, Anlauf- und/oder Korrosionsschutzmittel, Suspensionsmittel, Farbstoffe, Füllmittel, optische Aufheller, Desinfektionsmittel, Alkalien, hydrotrope Verbindungen, Antioxidantien, Parfüme, Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Wiederablagerungsverhinderer, Dispergiermittel, Verarbeitungshilfsmittel,

- 5 Weichmacher, Antistatikhilfsmittel und Soil Release Polymere wie z.B. die TexCare-Marken/ Fa. Clariant, die Repel-O-Tex Marken/ Fa. Rhodia oder Sokalan SR-100/ Fa. BASF.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Farbfixiermittel können zusätzlich auch Farbübertragungsinhibitoren enthalten. Beispiele für

- 10 Farbübertragungsinhibitoren sind Polyamin-N-oxide wie etwa Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), z.B. Chromabond S-400, Fa. ISP; Polyvinylpyrrolidon, z.B. Sokalan HP 50/ Fa. BASF und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren.

Die Waschmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können

- 15 gegebenenfalls einen oder mehrere konventionelle Bleichmittel enthalten, sowie Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren und geeignete Stabilisatoren. Im allgemeinen muß sichergestellt sein, daß die verwendeten Bleichmittel mit den Reinigungsmittel-inhaltsstoffen verträglich sind. Konventionelle Prüfmethode, wie etwa die Bestimmung der Bleichaktivität des fertig formulierten Reinigungsmittels in
- 20 Abhängigkeit von der Lagerungszeit können für diesen Zweck verwendet werden.

Die Peroxysäure kann entweder eine freie Peroxysäure sein, oder eine Kombination aus einem anorganischen Persalz, beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat und einem organischen Peroxysäure-Vorläufer, der zu einer

- 25 Peroxysäure umgewandelt wird, wenn die Kombination des Persalzes und des Peroxysäure-Vorläufers in Wasser aufgelöst wird. Die organischen Peroxysäure-Vorläufer werden im Stand der Technik oft als Bleichaktivatoren bezeichnet.

Beispiele geeigneter organischer Peroxysäuren sind offenbart in US-4,374,035, US-4,681,592, US-4,634,551, US-4,686,063, US-4,606,838 und US-4,671,891.

30

Beispiele für Zusammensetzungen, die zum Bleichen von Wäsche geeignet sind und die Perboratbleichmittel und Aktivatoren enthalten, werden beschrieben in US-4,412,934, US-4,536,314, US-4,681,695 und US-4,539,130.

Beispiele für Peroxysäuren, die für die Verwendung in dieser Erfindung bevorzugt sind, umfassen die Peroxydodecandisäure (DPDA), das Nonylamid der Peroxybernsteinsäure (NAPSA), das Nonylamid der Peroxyadipinsäure (NAPAA) und Decyldiperoxybernsteinsäure (DDPSA).

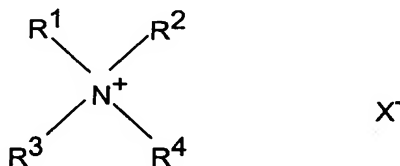
5

Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen können ein oder mehrere konventionelle Enzyme enthalten. Solche Enzyme sind z.B. Lipasen, Amylasen, Proteasen und Cellulasen.

- 10 Die beschriebenen Farbfixiermittel können auch in handelsüblichen Wäscheweichspülern für die Haushaltsanwendung eingesetzt werden. Diese enthalten im wesentlichen weichmachende Komponenten, Co-Weichmacher, Emulgatoren, Parfüme, Farbstoffe und Elektrolyte, und sind auf einen sauren pH-Wert von unterhalb 7, bevorzugt zwischen 3 und 5, eingestellt.

15

Als weichmachende Komponenten werden quartäre Ammoniumsalze vom Typ



20 eingesetzt, worin

- R^1 = C₈-C₂₄ n-, bzw. iso-Alkyl, bevorzugt C₁₀-C₁₈ n-Alkyl
 R^2 = C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl
 R^3 = R^1 oder R^2
 R^4 = R^2 oder Hydroxyethyl oder Hydroxypropyl oder deren Oligomere
 25 X^- = Bromid, Chlorid, Jodid, Methosulfat, Acetat, Propionat, Lactat
 sind.

Beispiele hierfür sind Distearyl dimethylammoniumchlorid,

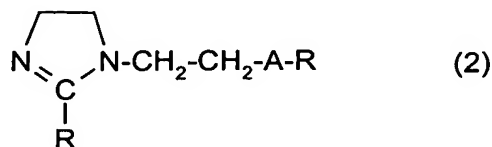
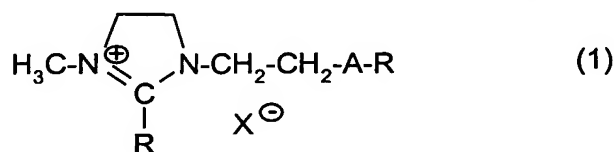
Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid, Ditalgalkylmethylhydroxypropyl-

- 30 ammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid oder auch die entsprechenden Benzylderivate wie etwa Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid. Cyclische

quartäre Ammoniumsalze, wie etwa Alkyl-Morpholinderivate können ebenfalls verwendet werden.

Darüber hinaus können neben den quartären Ammoniumverbindungen

- 5 Imidazolinium-Verbindungen (1) und Imidazolinderivate (2) eingesetzt werden.



10 worin

R = C₈-C₂₄ n-, bzw. iso-Alkyl, bevorzugt C₁₀-C₁₈ n-Alkyl

X = Bromid, Chlorid, Jodid, Methosulfat

A = -NH-CO-, -CO-NH-, -O-CO-, -CO-O-

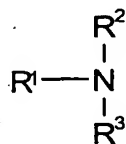
ist.

15

Eine besonders bevorzugte Verbindungsklasse sind die sogenannten Esterquats. Es handelt sich hierbei um Umsetzungsprodukte von Alkanolaminen und Fettsäuren, die anschließend mit üblichen Alkylierungs- oder Hydroxyalkylierungsagenzien quaterniert werden.

20

Bevorzugt als Alkanolamine sind Verbindungen gemäß der Formel



mit

R¹ = C₁-C₃ Hydroxyalkyl, bevorzugt Hydroxyethyl und

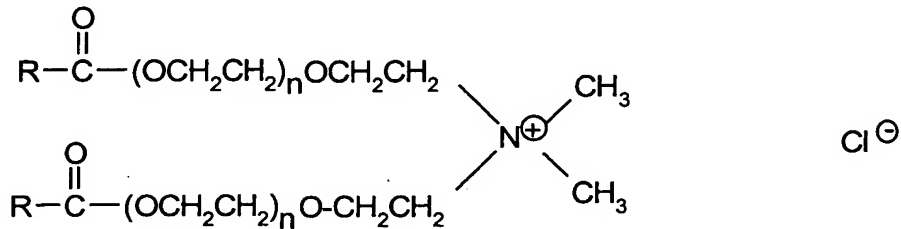
25 R², R³ = R¹ oder C₁-C₃ Alkyl, bevorzugt Methyl.

Besonders bevorzugt sind Triethanolamin und Methyldiethanolamin.

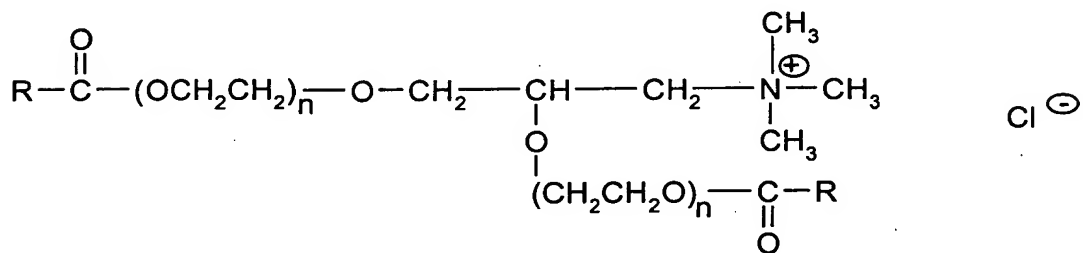
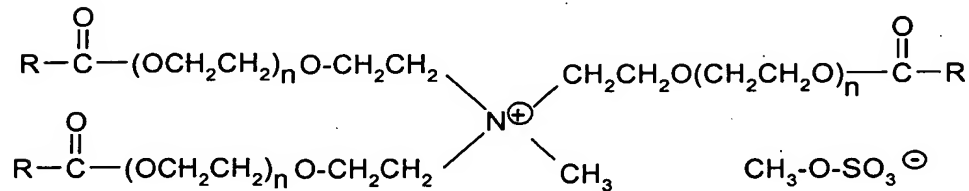
Weitere besonders bevorzugte Ausgangsprodukte für Esterquats sind Aminoglycerinderivate, wie z. B. Dimethylaminopropandiol.

- 5 Alkylierungs- bzw. Hydroxyalkylierungsagenzien sind Alkylhalogenide, bevorzugt Methylchlorid, Dimethylsulfat, Ethylenoxid und Propylenoxid.

Beispiele für Esterquats sind Verbindungen der Formeln:



10



15

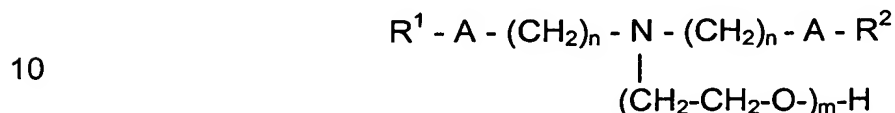
wobei R-C-O abgeleitet ist von C₈-C₂₄-Fettsäuren, die gesättigt oder ungesättigt sein können. Beispiele hierfür sind Capronsäure, Caprylsäure, hydrierte oder nicht oder nur teilweise hydrierte Talgfettsäuren, Stearinsäure, Ölsäure, Linolensäure,

20

Behensäure, Palminstearinsäure, Myristinsäure und Elaidinsäure. n liegt im Bereich von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 1.

Weitere bevorzugte Wäscheweichspülerrohstoffe mit denen die Farbfixiermittel

- 5 kombiniert werden können sind Amido-Amine auf der Basis von beispielsweise Dialkyltrialminen und langkettigen Fettsäuren, sowie deren Oxethylate bzw. quaternierten Varianten. Diese Verbindungen besitzen folgende Struktur:



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander C₈ - C₂₄ n- bzw. iso-Alkyl, bevorzugt C₁₀-C₁₈ n-Alkyl,

15 A -CO - NH- oder -NH -CO-,

n 1 - 3, bevorzugt 2,

m 1 - 5, bevorzugt 2 - 4

bedeuten.

- 20 Durch Quaternierung der tertiären Aminogruppe kann zusätzlich ein Rest R³, welcher C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, sein kann und ein Gegenion X, welches Chlorid, Bromid, Jodid oder Methylsulfat sein kann, eingeführt werden.
- Amidoaminooxethylate bzw. deren quaternierten Folgeprodukte werden unter den Handelsnamen ®Varisoft 510, ®Varisoft 512, ®Rewopal V 3340 und ®Rewoquat W 222 LM angeboten.

Die bevorzugten Anwendungskonzentrationen der Farbfixiermittel in den Weichspülerformulierungen entsprechen denen, die für Waschmittelformulierungen genannt sind.

30

Beispiele

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eingesetzten

- 35 Farbfixiermittel sind:

Beispiel 1: Umsetzungsprodukt aus Diethylentriamin, Dicyandiamid und Amidoschwefelsäure.

Beispiel 2: Umsetzungsprodukt aus Dimethylaminopropylamin und Epichlorhydrin.

5

Beispiel 3: Umsetzungsprodukt aus Dicyandiamid, Formaldehyd und Ammoniumchlorid.

Die Farbfixiermittel wurden in Kombination mit Standard-waschmitteln an verschiedenen Farbgeweben auf ihren farberhaltenden Effekt hin untersucht. Gleichzeitig erfolgte die Prüfung auf eine farbübertragungsinhibierende Wirkung.

Dazu wurden zu einer Waschlauge, enthaltend 6 g/l eines phosphatfreien bzw. eines phosphathaltigen Testwaschpulvers, ohne Bleichmittelzusatz (Zusammensetzung siehe Tabellen 1 und 2), jeweils 300 ppm der Farbfixiermittel gegeben und farbiges Baumwollgewebe zusammen mit weißem Baumwollgewebe gewaschen.

Anschließend wurden die Gewebe mit klarem Wasser gespült, getrocknet und die dL,da,db-Werte bestimmt, aus denen sich die Farbdifferenzen ΔE ergeben. Zum Vergleich wurden die Gewebe mit den Testwaschpulvern ohne Zusatz der Farbfixiermittel gewaschen. Die Waschbedingungen sind in Tabelle 3 angegeben.

Insgesamt wurden fünf Waschzyklen durchgeführt. Die an dem weißen Gewebe nach der ersten Wäsche erhaltenen Werte dienen zur Quantifizierung des farbübertragungsinhibierenden Effekts.

Die an dem farbigen Gewebe gemessenen Werte quantifizieren den erzielten Farberhalt. Zum Vergleich der Wirkung der Farbfixiermittel wurde der an fünf verschiedenen Farbgeweben erhaltene durchschnittliche ΔE -Wert berechnet.

Tabelle 1: Phosphatfreies Standardtestwaschpulver IEC-A.

Lineares Alkylbenzolsulfonat ($C_{\text{mittel}} = 11,5$)

11,0 %

C_{12-18} -Alkohol * EO₇

5,90 %

	Seife (65 % C ₁₂₋₁₈ , 35 % C ₂₀₋₂₂)	4,10 %
	Zeolith A	36,80 %
	Natriumcarbonat	13,40 %
	Na-Salz eines Acryl- und Maleinsäure Copolymerisats (Sokalan CP5®)	5,90 %
5	Natriumsilikat (SiO ₂ : NaO ₂ = 3,32 : 1)	3,80 %
	Carboxymethylcellulose	1,50 %
	Phosphonat ((Dequest 2066®)	3,50 %
	Stilbenaufheller	0,30 %
	Schauminhibitor (Dow Corning DC2-4248S®)	5,00 %
10	Natriumsulfat	8,40 %
	Protease (Savinase 8,0®)	0,40 %



Tabelle 2: Phosphatfreies Standardtestwaschpulver IEC-A mit Bleichmittel

15	Lineares Alkylbenzolsulfonat (C _{mittel} = 11,5)	8,80 %
	C ₁₂₋₁₈ -Alkohol * EO ₇	4,72 %
	Seife (65 % C ₁₂₋₁₈ , 35 % C ₂₀₋₂₂)	3,28 %
	Zeolith A	29,44 %
	Natriumcarbonat	10,72 %
20	Na-Salz eines Acryl- und Maleinsäure Copolymerisats (Sokalan CP5®)	4,72 %
	Natriumsilikat (SiO ₂ : NaO ₂ = 3,32 : 1)	3,04 %
	Carboxymethylcellulose	1,20 %
	Phosphonat ((Dequest 2066®)	2,80 %
	Stilbenaufheller	0,24 %
25	Schauminhibitor (Dow Corning DC2-4248S®)	4,00 %
	Natriumsulfat	6,72 %
	Protease (Savinase 8,0®)	0,32 %
	TAED (Peractive P®)	5,00 %
	Natriumpercarbonat	15,00 %



30

Tabelle 3: Phosphathaltiges Standardtestwaschpulver IEC-B

	Lineares Alkylbenzolsulfonat (C _{mittel} = 11,5)	8,00 %
--	---	--------

	C ₁₂₋₁₈ -Alkohol * EO ₁₄	2,90 %
	Seife (13-25 % C ₁₂₋₁₆ , 74-87 % C ₁₈₋₂₂)	3,50 %
	Natriumtripolyphosphat	43,70 %
	Natriumsilikat (SiO ₂ : NaO ₂ = 3,3 : 1)	7,50 %
5	Magnesiumsilikat	1,90 %
	Carboxymethylcellulose	1,25 %
	EDTA	0,25 %
	Stilbenaufheller	0,25 %
	Natriumsulfat	21,00 %
10	Wasser	9,75 %

Tabelle 4: Phosphathaltiges Standardtestwaschpulver IEC-B mit Bleichmittel



	Lineares Alkylbenzolsulfonat (C _{mittel} = 11,5)	6,40 %
15	C ₁₂₋₁₈ -Alkohol * EO ₁₄	2,30 %
	Seife (13-25 % C ₁₂₋₁₆ , 74-87 % C ₁₈₋₂₂)	2,80 %
	Natriumtripolyphosphat	35,00 %
	Natriumsilikat (SiO ₂ : NaO ₂ = 3,3 : 1)	6,00 %
	Magnesiumsilikat	1,50 %
20	Carboxymethylcellulose	1,00 %
	EDTA	0,20 %
	Stilbenaufheller	0,20 %
	Natriumsulfat	16,80 %
	Wasser	7,80 %
25	TAED (Peractive P [®])	5,00 %
	Natriumpercarbonat	15,00 %



Tabelle 5: Flüssigwaschmittel

30	C ₁₄ /C ₁₅ -Oxoalkoholpolyglykoether mit 8 EO (Genapol OA-080 [®])	12,0%
	Fettsäuremischung (Prifac 7976 [®])	14,0%
	Kaliumhydroxid (85 %ig)	2,6%
	Triethanolamin	2,0%

1,2 Propylenglykol	5,0%
Wasser	35,4%
Tri-Natriumcitrat-2-hydrat	5,0%
Sekundäres Alkansulfonat (Hostapur SAS 60®)	17,0%
5 Phosphonat (Dequest 2066®)	4,0%
Ethanol	3,0%

Tabelle 6: Waschbedingungen

Waschmaschine:	Linitest
Waschmittelkonzentration:	6 g/l
Additivkonzentration:	300 ppm
Wasserhärte:	15° dH
Flottenverhältnis:	1 : 40
Waschtemperatur:	60°C
Waschzeit:	30 Min.

10

In den Tabellen 7 bis 11 sind die durchschnittlichen delta E-Werte angegeben, die an rotem, blauem, grünem, violetten und schwarzen Farbgeweben erhalten wurden. Je niedriger diese Werte sind, desto besser ist der mit den Farbfixiermitteln in den erfindungsgemäßen Waschmitteln erzielte Farberhalt.

15

Tabelle 7: Farberhaltende Wirkung in Kombination mit dem phosphatfreien Testwaschpulver IEC-A.

Waschpulver/Additiv	Ødelta E-Werte Farbdifferenzen zum ungewaschenen Gewebe nach fünf Wäschen
IEC-A ohne Additiv	7,6
+ Bsp. 1	5,3
+ Bsp. 2	3,9
+ Bsp. 3	4,7

Tabelle 8: Farberhaltende Wirkung in Kombination mit dem phosphatfreien Testwaschpulver IEC-A mit Bleichmittelzusatz

Waschpulver/Additiv	Ødelta E-Werte Farbdifferenzen zum ungewaschenen Gewebe nach fünf Wäschen
IEC-A ohne Additiv	7,4
+ Bsp. 1	6,4
+ Bsp. 2	4,6
+ Bsp. 3	5,5

Tabelle 9: Farberhaltende Wirkung in Kombination mit dem phosphathaltigen Waschpulver IEC-B

Waschpulver/Additiv	Ødelta E-Werte Farbdifferenzen zum ungewaschenen Gewebe nach fünf Wäschen
IEC-B ohne Additiv	6,1
+ Bsp. 1	4,9
+ Bsp. 2	3,9
+ Bsp. 3	2,9

Tabelle 10: Farberhaltende Wirkung in Kombination mit dem phosphathaltigen Waschpulver IEC-B mit Bleichmittelzusatz

Waschpulver/Additiv	Ødelta E-Werte Farbdifferenzen zum ungewaschenen Gewebe nach fünf Wäschen
IEC-B ohne Additiv	6,6
+ Bsp. 1	5,6
+ Bsp. 2	4,5
+ Bsp. 3	3,6

Tabelle 11: Farberhaltende Wirkung in Kombination mit einem Flüssigwaschmittel

Waschmittel/Additiv	Ødelta E-Werte Farbdifferenzen zum ungewaschenen Gewebe nach fünf Wäschen
Flüssigwaschmittel ohne Additiv	3,9
+ Bsp. 1	2,9
+ Bsp. 2	2,0
+ Bsp. 3	0,6

Patentansprüche

1. Waschmittel enthaltend Farbfixiermittel, wobei diese Farbfixiermittel erhalten werden durch Umsetzung von
 - a) Diethylentriamin, Dicyandiamid und Amidoschwefelsäure,
 - b) Dimethylaminopropylamin und Epichlorhydrin oder
 - c) Dicyandiamid, Formaldehyd und Ammoniumchlorid.
2. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend anionische Tenside, nichtionische Tenside und anorganische oder organische Builder.
3. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Farbübertragungsinhibitoren.
4. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend kationische Tenside.
5. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Soil Release Polymere.
6. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Cellulasen.

Zusammenfassung

Waschmittel enthaltend Farbfixiermittel

5 In Waschmitteln werden folgende Farbfixiermittel eingesetzt:

Umsetzungsprodukte aus

- a) Diethylentriamin, Dicyandiamid und Amidoschwefelsäure,
- b) Dimethylaminopropylamin und Epichlorhydrin oder
- c) Dicyandiamid, Formaldehyd und Ammoniumchlorid.